

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑭ DE 42 42 610 A 1

⑮ Int. Cl.⁵:
C 04 B 35/58

⑰ Aktenzeichen: P 42 42 610.3
⑱ Anmeldetag: 14. 12. 82
⑲ Offenlegungstag: 22. 7. 93

DE 42 42 610 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1. PatG

① Anmelder:

Müller, Siegfried, Dipl.-Ing., O-8250 Meißen, DE;
Kirschner, Reiner, Dipl.-Ing., O-9200 Freiberg, DE;
Bauer, Fritz, O-1310 Bad Freienwalde, DE; Ulbricht,
Joachim, Dr.-Ing. habil., O-9200 Freiberg, DE

② Vertreter:

Pöbel, D., Dipl.-Chem., Pat.-Anw., O-1020 Berlin

③ Erfinder:

gleich Anmelder

④ Gemenge für hochwertige SiC- Erzeugnisse sowie Verfahren zur Herstellung dieser Erzeugnisse

⑤ Die Aufgabe, die mit der Erfindung gelöst wird, besteht darin, kosten-, zeit- und energieaufwendige Prozesse bei der Herstellung derartiger Erzeugnisse nach dem Stand der Technik zu vermeiden. Auch soll der Gebrauchswert gegenüber vergleichbaren Erzeugnissen mit einer Mullitbindung erhöht werden.

Diese Aufgabe wird erfolgreich durch ein definiert zusammengesetztes Gemenge aus einer SiC-Körnung und einer wäßrigen Dextrinlösung, einem Trockenbinder, bestehend aus Tonerde, Edelfkorund und amorpher Kieselsäure, sowie aus Bindeton gelöst.

Für die Herstellung der mullitgebundenen Erzeugnisse ist die Einstellung stofflicher und verfahrenstechnischer Bedingungen erforderlich.

Diese hochwertigen SiC-Erzeugnisse werden bevorzugt als Brennhilfsmittel, insbesondere für dünnwandige Formate, verwendet.

DE 42 42 610 A 1

DE 42 42 610 A1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Gemenge für mullitgebundene SiC- Erzeugnisse mit einem Gehalt von 70 bis 75% SiC sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Erzeugnisse mit einer Mullitbildung bewirkenden Bindemitteln auf der Basis von Al_2O_3 und SiO_2 . Diese Erzeugnisse werden bevorzugt als dünnwandige Brennhilfsmittel verwendet.

SiC- haltige Erzeugnisse, insbesondere für die Verwendung als Brennhilfsmittel, lassen sich hinsichtlich ihrer Bindung in silicatgebundene, mullitgebundene

und nitridgebundene oder rekristallisierte SiC- Erzeugnisse einteilen.

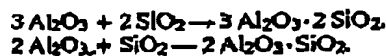
Daraus resultieren bei unterschiedlichen Bedingungen in stofflicher und verfahrenstechnischer Hinsicht verschiedene Güteeigenschaften und Anwendungsgebiete.

Obwohl nitridgebundene oder rekristallisierte SiC- Erzeugnisse aus dieser Reihe den höchsten Aufwand erfordern und den höchsten Gebrauchswert aufweisen, wird dieser Gebrauchswert, beispielsweise die sehr hohe Heißbiegefestigkeit, in der Praxis unzureichend ausgenutzt. Es ist deshalb die Tendenz zu verzeichnen, den Gebrauchswert der kostengünstigeren mullitgebundenen SiC- Erzeugnisse ständig zu erhöhen. Mullitgebundene SiC- Erzeugnisse werden nach der Art ihrer Mullitbildung unterschieden.

Eine Möglichkeit besteht darin, für die erforderliche Mullitbildung einen dem stöchiometrischen Verhältnis des Mullits entsprechenden Anteil des eingesetzten SiC nach der Reaktionsgleichung



zu Kieselsäure oxydieren zu müssen, um nach den Reaktionsgleichungen



die gewünschte und die Bindung erzeugende Mullitbildung zu erzielen. Für diese Mullitbildung sind Brenntemperaturen von weit über 1400°C erforderlich.

Technische Lösungen für diese Art der Mullitbildung sind in den Patenten DD 2 96 800 und DD 2 99 465 beschrieben. Um den Erzeugnisbrand und damit die Mullitbildung bei möglichst niedrigen Temperaturen durchführen zu können, ist aus dem Patent DD 2 96 800 bekannt, daß als Bindemittel aktivierte und Aluminiumoxid, -oxidhydrat sowie -hydroxid enthaltende Tonerde eingesetzt wird. Diese Phasen zeigen beim Übergang in die Oxidform in Verbindung mit dem durch den Abbrand des SiC entstehenden SiO_2 beim Erzeugnisbrand eine hohe Reaktionsbereitschaft bei der Mullitbildung. Die Brenntemperaturen liegen hierbei oberhalb 1400°C .

Dagegen wird in dem Patent DD 2 99 465 ein die Mullitbildung bewirkendes Bindemittel in Form einer Suspension beschrieben, dessen Feststoff aus alpha- Al_2O_3 und/oder deren Hydrate besteht, welcher vorzugsweise eine Korngröße kleiner $20 \mu\text{m}$ aufweist und trockenmechanisch kleiner $0,5 \text{ mm}$ aufbereiteten Bindekaolin enthält. Der Vorteil dieser Lösung besteht darin, daß durch die hohe Aktivität der Suspension und seine ausgezeichnete Verteilungsmöglichkeit eine optimale Reaktion mit dem durch Oxydation des SiC gebildeten SiO_2 zu Mullit beim Erzeugnisbrand (PK 148) abläuft.

Um den Abbrand (Oxydation des SiC zu SiO_2) zu minimieren, ist aus dem Patent DD 2 94 931 bekannt, SiO_2 in Form von pyrogener Kieselsäure (sogenannter FeSi- Staub) und / oder Kieselsäure oder auch als feinkörniges Si zuzusetzen. Das SiO_2 reagiert bei Sintertemperatur (PK 146 bis 156) mit der feingemahlten Tonerde zu Mullit, wobei die feingemahlte Tonerde mit einem alpha- Al_2O_3 - Anteil zwischen 85 und 95% durch den noch verbleibenden Gehalt an Übergangstonerden so reaktiv ist, daß eine gute Mullitausbildung bei Sintertemperatur gewährleistet ist. Das feinkörnige Si wird beim Sintern zu SiO_2 oxydiert. Obwohl der Abbrand des SiC nach diesem Verfahren weitgehend vermieden wird, beträgt dieser mindestens 2,7% (Beispiel 5), überwiegend jedoch über 10%.

Weiterhin ist im Patent DD 2 96 268 sowie in dessen Stand der Technik eine Lösung beschrieben, bei der die Mullitbildung ausschließlich durch den Zusatz von Al_2O_3 und SiO_2 , also ohne Abbrand des SiC, hervorgerufen wird. Hiernach werden vorher aktivierte Tonerde, amorphes SiO_2 , geschlämmter Kaolin, organischer Binder und Hexametaphosphat als einzelne Komponenten des Bindemittels in zwei voneinander getrennten Verfahrensstufen (Suspension, bestehend aus Wasser, Dextrin, Hexametaphosphat, aktivierter calcinierter Tonerde, FeSi- Staub, und Trockenbinder, bestehend aus aktivierter calcinierter Tonerde, geschlämmtem Kaolin und feuerfestem Bindeton) in den Gesamtversatz eingebracht. Die im Patent DD 2 96 268 beschriebene Weiterentwicklung des Standes der Technik beinhaltet die Verwendung eines einheitlich zusammengesetzten Bindemittels (Sprühkorn), das sowohl als Suspension als auch als Trockenbinder eingebracht wird. Obwohl der Erzeugnisbrand bei 1300°C bis 1600°C durchgeführt wird, ist nicht auszuschließen, daß bei höheren Temperaturen ein Abbrand stattfindet.

Die für die Mullitbildung verantwortlich zeichnenden Bindemittel bestehen bekanntlich aus SiO_2 und Al_2O_3 . Diese Stoffe werden, sofern das SiO_2 nicht durch Abbrand von SiC erhalten wird, in unterschiedlichen Formen und Modifikationen eingesetzt. Beispielsweise werden hierfür verwendet: (calinierte) Tonerde, teilweise in aktivierter Form als Oxid, Oxidhydrat, Hydroxid, (geschlämmter) Kaolin, Ton (Bindeton), Kieselsäure (FeSi- Staub, Kieselso). Neben diesen Hauptbestandteilen werden den Bindemitteln weitere Zusätze zugegeben, die die Funktion als Dispergier-, Mahl oder Aktivierhilfsmittel erfüllen. Die bisher bekannten Bindemittel unter-

DE 42 42 610 A1

scheiden sich auch hinsichtlich ihrer Vorbehandlung sowie ihrer Einbringung in den Versatz.

Es wurde bereits erwähnt, daß Bindemittel ausschließlich auf der Basis von Al_2O_3 einer trocken- oder naßmechanischen Aktivierung bzw. Feinmahlung, die ebenfalls eine teilweise Aktivierung bewirkt, unterzogen werden. Das Bindemittel wird anschließend als Suspension und/oder Sprühkorn eingesetzt. Diese Verfahrens- 5 weise findet auch bei Bindemitteln Anwendung, die zusätzlich SiO_2 enthalten. Entweder wird das SiO_2 bereits in einer aktivierten Form eingesetzt oder es wird ebenfalls einer Aktivierung unterzogen.

All diesen Verfahren haften die Nachteile an, daß kosten-, zeit- und energieaufwendige Prozesse zur Herstellung der Bindemittel erforderlich sind.

Das zum Einsatz kommende SiC wird als Körnungsgemisch, überwiegend mit einem definierten Kornspektrum, eingesetzt. Auch ist aus dem Patent DD 2 96 800 bekannt, dem Körnungsgemisch vor dem Zusatz des Bindemittels Wasser und Sulfatablage zuzusetzen. Dieser Zusatz ist erforderlich, um die für das unplastische Pressen erforderliche Feuchte und Klebkraft zu erhalten. Der sich der Formgebung anschließende Erzeugnisbrand wird entscheidend von der Art und vom Umfang der Mullitbildung bestimmt. Eine überwiegend oxydative Atmosphäre und hohe Brenntemperaturen bewirken einen Abbrand des eingesetzten SiC. 10

Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, einerseits hochwertige SiC- Erzeugnisse, insbesondere dünnwandige Erzeugnisse, mit einem hohen Mullitgehalt und geringster Glasphase und damit als Folge mit einer hohen Trockenbiegefestigkeit und Heißbiegefestigkeit herzustellen und andererseits kosten-, zeit- und energieaufwendige Prozesse bei der Herstellung derartiger Erzeugnisse zu vermeiden. Auch sollen trockenmechanische Mahl und Aktivierungsprozesse, die zu einer hohen Staubbelastigung führen, ausgeschaltet werden. 15

Erfindungsgemäß wird das Problem durch die im Kennzeichenteil der Patentansprüche offenbarten Mittel gelöst. 20

Für die erfolgreiche Realisierung der Erfindung ist die konsequente Einhaltung der stofflichen und verfahrenstechnischen Bedingungen von entscheidender Bedeutung. Geringfügige Abweichungen verursachen eine sprunghafte Verschlechterung der positiven Wirkungen der erfindungsgemäßen Lösung.

Beispielsweise wird im Patent DD 2 96 800 beschrieben, dem SiC- Körnungsgemisch unmittelbar Wasser und Sulfatablage zuzusetzen. Auch andere Varianten werden beschrieben. Gemäß erfindungsgemäßer Lösung ist jedoch in Kombination mit den anderen Bedingungen der ausschließliche Zusatz der wäßrigen Dextrinlösung zum SiC- Korn möglich. Andere Varianten im Sinne des Patent DD 2 96 800 sind bei der erfindungsgemäßen Lösung nicht möglich, da dadurch die positiven Wirkungen nicht erreicht werden. 25

Auch mußte durch die Erfindung der Widerspruch überwunden werden, daß zur Erreichung eines hohen Mullitgehaltes der Zusatz von Bindeton, der zur speziell die Heißbiegefestigkeit reduzierenden Glasphasenbildung führt, so gering wie möglich ist. Ein geringer Gehalt an Bindeton bringt aber wiederum als Nachteil eine geringe Grün- und Trockenbiegefestigkeit, so daß als Folge davon ein hoher Kosten verursachender Bruchanfall entsteht bzw. die Herstellung dünnwandiger Erzeugnisse nicht möglich ist. Auch ist es für einen Fachmann äußerst überraschend, daß der Zusatz des trockenen, feinen Bindetones kleiner 0,5 mm in geringen Anteilen am Schluß des Versatzes zu einer ausreichenden Durchmischung — ohne aufwendige Mischprozesse — führt und eine ausgezeichnete "Klebkraft" besitzt. 30

Um den wesentlichen Fortschritt durch diese Erfindung zu belegen, soll nachfolgend ein Vergleich der Erzeugnisparameter gegenüber den durch den Stand der Technik repräsentierten Erzeugnissen dargestellt werden: 35

	Erfindung	DD 294931	DD 296268	DD 296800	DD 299465
SiC (%)	70-75	50-75	77,5-83,75	85(*)	85,2(*)
Christobalit (%)	0,5-1	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Mullit (%)	11-12	k.A.	5-8	k.A.	k.A.
Korund (%)	5-7	-	-	-	-
OP (%)	<16	15-20	k.A.	18-20	15-17,4
HBP 1400°C (MPa)	12-14	k.A.	7,4-9,8	4,5-8	k.A.
TBF (MPa)	5-6	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
KBF (MPa)	30	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.

(*) = SiC- Gehalt des Versatzes, der durch den Abbrand erheblich reduziert wird

k.A. = keine (quantitativen) Angaben

DE 42 42 610 A1

Bei mehrmaligem Einsatz, beispielsweise in einem Porzellan-Schnellbrandofen, ist eine weitere Verbesserung der Erzeugnisparameter zu verzeichnen, die auf den Förlgang der Mullitisierung zurückzuführen ist. Werte nach ca. 50 Einsätzen:

5	Christobalit (%)	1-2
	Mullit (%)	13-15
	Korund (%)	4-5
	OP (%)	<15
	HBF 1400°C (MPa)	15-25
10	KBF (MPa)	35-40

Es konnte weiterhin festgestellt werden, daß die Verwendung von Sprühkorn nach Patent DD 2 96 268 mit einer einhergehenden Verbesserung der Rieselfähigkeit die Herstellung geringster Scherbenstärken der Preßlinge nicht erleichtert. Vielmehr ist hierfür die durch das erfindungsgemäße Verfahren erreichte hohe Grün- und Trockenbiegefestigkeit (5-6 MPa) verantwortlich.

Das Ergebnis beweist damit eindeutig, daß bei einer Zugabe von nur 3% Bindeton ein maximaler Anteil Mullit bei geringster Glasphase entsteht und zusammen mit einer hohen TBF eine hohe HBF erreicht wird, die den bisher bekannten Verfahren und Versätzen überlegen ist.

Die Erfindung soll nachstehend in 3 Beispielen näher erläutert werden.

Versatzanteile in %	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
SiC- Körnung	70,0	72,5	75,0
-	0 - 1 mm	0 - 2 mm	0 - 4 mm
Dextrinlösung	4,0	3,5	4,5
	20 %-ig	25 %-ig	23 %-ig
Trockenbinder			
Tonerde	16,0	14,85	13,5
Edelkorund	7,0	6,2	5,6
SiO ₂	4,0	3,7	3,4
Bindeton	3,0	2,75	2,5
hergestellte Erzeugnisse	dünnwandige Platte	Brennhilfsmittel- Fuß	Normalformat

Die Herstellung der Erzeugnisse erfolgt in einem 3-stufigen Prozeß. In der 1. Stufe erfolgt die Mischung der SiC- Körnung mit der Dextrinlösung in einem Eirührer. In einem separaten Prozeß im Wirbelmischer erfolgt die Herstellung des Trockenbinders aus Tonerde, Edelkorund und SiO₂. Dieser Trockenbinder wird in einer 2. Stufe der feuchten SiC- Körnung zugegeben und erneut gemischt. Abschließend erfolgt in der 3. Stufe die Zugabe des trockenen Bindetones, wobei nach erfolgter Durchmischung ein preßfähiges Gemenge entsteht. Das unplastische Gemenge wird mit einem Preßdruck von 70 MPa verpreßt und nach der Trocknung bei 1380°C mit einer Haltezeit von 6 Stunden in einer oxydierenden Atmosphäre gebrannt.

Die erreichten Erzeugnisparameter sind in der obigen Tabelle dargestellt.

Patentansprüche

1. Gemenge für mullitgebundene SiC- Erzeugnisse mit einem Gehalt von 70 bis 75% SiC, bestehend aus einer SiC- Körnung, einem organischen Binder und aus einer Mullitbildung bewirkenden Bindemitteln auf der Basis von Al₂O₃ und SiO₂, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemenge aus

- 70 bis 75% SiC mit einer Körnung kleiner 4 mm
- 3,5 bis 4,5% (bezogen auf das Trockengemisch) einer 20 bis 25%igen wäßrigen Dextrinlösung
- einem Trockenbinder, bestehend aus
 - 13,5 bis 16% Tonerde mit einer Körnung kleiner 0,05 mm
 - 5,5 bis 7% Edelkorund mit einer Körnung kleiner 0,25 mm
 - 3,5 bis 4% amorpher Kieselsäure mit einer Körnung kleiner 0,05 mm
 - 2,5 bis 3% feuerfestem Bindeton mit einer Körnung kleiner 0,5 mm

2. Verfahren zur Herstellung mullitgebundener SiC- Erzeugnisse mit einem Gehalt von 70 bis 75% SiC

DE 42 42 610 A1

und mit einer Mullitbildung bewirkenden Bindemitteln auf der Basis von Al_2O_3 und SiO_2 und unter Verwendung eines organischen Binders, gekennzeichnet durch die Einhaltung nachfolgender stofflicher und verfahrenstechnischer Bedingungen:

- 70 bis 75% SiC mit einer Körnung kleiner 4 mm werden zunächst mit 3,5 bis 4,5% (bezogen auf das Trockengemisch) einer 20 bis 25%igen wäßrigen Dextrinlösung gemischt
- Zugabe eines Trockenbludergemisches, bestehend aus
- 13,5 bis 16% Tonerde mit einer Körnung kleiner 0,05 mm
- 5,5 bis 7% Edelfkorund mit einer Körnung kleiner 0,25
- 3,5 bis 4% amorpher Kieselsäure mit einer Körnung kleiner 0,05 mm, mit anschließender Homogenisierung
- Untermischung von 2,5 bis 3,5% feuerfestem Bindeton
- Formgebung des rieselfähigen Gemisches unter einem Preßdruck von größer 70 MPa mit anschließender Trocknung sowie
- Erzeugnisbrand bei 1380° C mit einer Haltezeit von 6 Stunden in oxydierender Atmosphäre.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65